Ueber

a-m-Xylenoxäthylamin.

Von

Georg M. J. Schrader.

Ueber

a-m-Xylenoxäthylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg M. J. Schrader

aus Berlin.

Berlin 1896.

Adolf Knickmeyer's Buchdruckerei.

Wall-Strasse 26/27.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0120

Einleitung.

Die Entdeckung der aliphatischen primären Amine verdanken wir Wurtz[1]), welcher 1848 als erste Vertreter derselben das Methyl- und Aethylamin gewann.

Diese Monamine kann man entweder vom Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwertige Alkyle ableiten, oder man kann sie als Substitutionsprodukte der zugehörigen einwertigen Alkohole auffassen, indem man für die Hydroxyl- die Amidogruppe eintreten lässt.

Diesen beiden Auffassungsarten entsprechen zwei Darstellungsmethoden der Monamine, deren erste von A. W. von Hofmann 1849 veröffentlicht, deren zweite von Merz und Gaciorowsky[2]) gefunden wurde.

Die erstere Darstellungsmethode besteht darin, dass man die Jodide oder Bromide der Alkoholradikale mit alkoholischem Ammoniak im Schiessrohr auf etwa 100° erhitzt, wobei Substitution des Ammoniakwasserstoffes durch die Alkyle stattfindet, und der zugleich gebildete Halogenwasserstoff sich mit den entstandenen Aminen zu Ammoniumsalzen vereinigt, aus denen dann durch Destillation mit Kali- oder Natronlauge die freien Amine gewonnen werden.

Bei der zweiten Darstellungsmethode werden die betreffenden Alkohole direkt substituiert, indem man sie mit Chlorzink-Ammoniak auf 250—260° erhitzt.

Nachdem Wurtz[3]) nun den ersten zweiwertigen Alkohol, das Aethylenglycol, und seine nächsten Homologen entdeckt hatte, über deren nähere Untersuchung er 1859 eine zusammenfassende Abhandelung[4]) erscheinen liess, bestrebte man sich die an den einwertigen Alkoholen erprobten Reaktionen auch auf diese neue Klasse von Alkoholen auszudehnen.

Von diesen zweiwertigen Alkoholen kann man nun durch einmaligen oder zweimaligen Austausch der Hydroxyl- gegen

---

1) Ann. Chem. Pharm. 71, 330; 76, 317.
2) Ber. d. D. Chem. G. 17, 623.
3) Ann. Chem. Pharm. 100, 110.
4) Ann. de chem. et phys. [3], 55, 400.

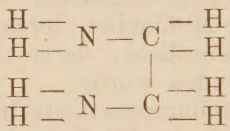
die Amidogruppe zwei Arten von Aminen ableiten, so z. B.:

$$\text{I.}\quad C_2H_4<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} = \text{Oxäthylamin}$$

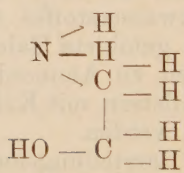
$$\text{II.}\quad C_2H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = \text{Aethylendiamin.}$$

Im letzteren Falle erhält man zweiwertige, sauerstofffreie, dem Aethylamin vollständig analoge Basen, die man als „Diamine“ bezeichnet; im ersteren Falle erhält man dagegen einwertige, sauerstoffhaltige Amine, die man, wie alle Hydroxyl enthaltenden Basen, einerseits als Amine, andererseits als Alkohole betrachten kann, und die auch ein dementsprechendes Verhalten zeigen; man hat diesen Basen den Namen „Amidoalkohole“, „Hydramine“ oder „Oxybasen“ gegeben.

Nach einer anderen Anschauungsweise kann man sich nun die Diamine resp. die Oxybasen auch aus zwei Molekülen resp. aus einem Molekül Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen (C_2H_4)“ resp. gegen $(C_2H_4 . OH)$‘ entstanden denken; hiernach würde man für das Aethylendiamin resp. für das Oxäthylamin die folgenden Konstitutionsformeln erhalten:



Aethylendiamin.



Oxäthylamin.

Diese letzere Anschauungsart lässt auch das Vorhandensein von secundären und tertiären Basen vermuten, die in der That existieren, sowie von quaternären Ammoniumbasen, auch von solchen, die noch einwertige Alkoholradikale enthalten; ein Beispiel letzterer Art bildet das Cholin:

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\(C_2H_4 . OH).\\OH\end{cases}$$

Für sauerstoffhaltige tertiäre Basen hat Ladenburg[1]) den Namen „Alkamine“ oder „Alkine“ eingeführt, in

[1]) Ber. d. D. Chem. G. XIV, [2], 1876; XXII, [2], 2583.

welche Bezeichnung er schliesslich auch alle Amine mit Carbinolgruppen mit einbegriffen hat; er bezeichnete nämlich die Carbinolgruppe $[C(OH)]'''$ als „Alkin“ und nennt z. B. die Verbindung

$$N(C_2H_5)_2—CH_2—CH_2 . OH$$

„Diäthylmethylinalkin“.

Für die diesen Alkinen entsprechenden Säureester hat Ladenburg ferner die Bezeichnung „Alkeïne“ vorgeschlagen.

Da nun das Xylenoxäthylamin,

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2—CH_2 . NH_2,$$

mit dessen Untersuchung sich der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt, zu den Oxybasen, resp zu den Derivaten derselben gehört, so erscheint es zweckmässig, die hauptsächlichsten Darstellungsmethoden dieser Körperklasse sowie im Anschluss daran die wichtigsten der bereits bekannten sauerstoffhaltigen Basen einer Betrachtung zu unterziehen.

Da die Oxybasen, wie schon erwähnt, teils als Alkohole, teils als Amine aufzufassen sind, so kann man auch ihre Darstellungsmethoden, dieser Auffassung gemäss, nach zwei Richtungen hin betrachten

Berücksichtigen wir zunächst diejenigen, welche sich denen der Amine anschliessen, so bietet sich als selbstverständlicher Weg für die Gewinnung von Oxybasen die Einwirkung von Ammoniak bezw Aminen auf die Halogenhydrine dar, wobei sich primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniakderivate bilden können. So erhält man bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin, $CH_2 . Cl—CH_2 . OH$, auf Ammoniak die salzsauren Salze des Oxäthylamins, Di- und Trioxäthylamins Man trennt diese Basen durch fractionierte Krystallisation ihrer salzsauren Salze oder der Platindoppelsalze; sie bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation zersetzen.

Auf diese Weise stellte Wurtz[1]), der Entdecker der Oxybasen, das Mono- und Dioxäthylamin dar.

Besondere Erwähnung verdienen die mit den tertiären Aminen entstehenden Basen, zu denen das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige Cholin gehört. Dasselbe wurde von Baeyer[2]) und Wurtz[3]) seiner Natur nach als Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd,

$$C_2H_4<\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_3 . OH,\end{matrix}$$

erkannt und eingehender zuerst von Strecker[4]) untersucht.

1) Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 228.
2) Ann. Chem. Pharm. 140, 306; 142, 322.
3) Ann. Chem. Pharm. Spl. 6, 116, 197.
4) Ann. Chem. Pharm. 123, 353.

Das Chlorid dieser Base stellte Wurtz[1]) durch Addition des Trimethylamins an Glycolchlorhydrin dar und setzte dann durch feuchtes Silberoxyd die Base selbst in Freiheit; analog erhielt er auch die entsprechende Aethylverbindung.

Desselben Verfahrens bediente sich auch Ladenburg[2]) um dem Tropin analoge Körper darzustellen.

Nach gleicher Methode erhielt Berend[3]) aus Trimethylenchlorhydrin und Diäthylamin den Diäthylamidopropylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix} + NH(C_2H_5)_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2, HCl \\ CH_2 \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix}$$

und aus α-Dichlorhydrin und Diäthylamin den Tetraäthyldiamidopropylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ CH(OH) \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Auch Knorr[4]) benutzte dies Verfahren; nachdem es ihm gelungen war aus dem Wurtz'schen Dioxäthylamin durch Abspaltung eines Moleküles Wasser das Morpholin zu gewinnen,

$$NH<\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \cdot OH \\ CH_2 - CH_2 \cdot OH \end{matrix} - H_2O = NH<\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}>O,$$

stellte er eine Reihe von Oxybasen dar, wie z. B. das Oxäthylmethylamin, Oxäthylmethylanilin, Oxäthylmethylanisidin und andere, die er dann in analoger Weise in die entsprechenden Morpholinderivate überführte.

An diese Darstellungsmethode schliesst sich das von Wurtz[5]) angegebene eigenartige Verfahren an, welches darin besteht, dass sich Ammoniak bezw. Amine direkt an Aethylenoxyd unter Bildung von primären, sekundären, tertiären und quaternären Basen:

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

$$3\ \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} + NH_3 = [CH_2(OH) - CH_2]_3N$$

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} + N(CH_3)_3 + HOH = C_2H_4<\begin{matrix} OH \\ N(CH_3)_3 \cdot OH \end{matrix}$$

anlagern.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Spl. 6, 116.
[2]) Ber. d. D. Chem. G. XIV, [2], 1878.
[3]) Ber. d. D. Chem. G. XVII, 512.
[4]) Ber. d. D. Chem. G. XXII, [2], 2081.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 114, 51; 121, 227.

Demole[1]) erhielt durch Einwirkung von Anilin auf Aethylenoxyd das Oxäthylanilin, $CH_2(OH)-CH_2 . NH . C_6H_5$, desgleichen bei der Einwirkung von Paratoluidin auf Aethylenoxyd das Oxäthyltoluidin, $CH_2(OH)-CH_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$, und das Dioxäthyltoluidin.

Auf einem anderen Wege gelangte Ladenburg[2]) zur Darstellung von Hydraminen; er ging von den Amidooxysäuren aus und gewann aus diesen durch CO_2-Abspaltung die betreffenden Oxybasen. So erhielt er durch Erhitzen der aus Aethylenoxyd und Paraamidobenzoësäure gewonnenen Aethylenoxyparaamidobenzoësäure, die er fälschlich für identisch mit dem Tyrosin gehalten hatte, das Oxäthylanilin; das Tyrosin selbst ergab dagegen beim Erhitzen auf 270° unter Abspaltung von CO_2 das Oxyphenyläthylamin und erwies sich somit als Oxyphenyl-a-amidopropionsäure, entsprechend der Barth'schen Konstitutionsformel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2\end{matrix}-CH<\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}$$

Dem Namen „Amidoalkohole" entsprechend, kann man nun die Darstellungsmethoden der Oxybasen auch nach anderer Richtung hin betrachten, und sehen wir hier zunächst eine der allgemeinsten Darstellungsmethoden für Alkohole wiederkehren, nur dass man nicht von den Halogenalkylen selber, sondern von deren Amidoderivaten ausgeht. Ebenso wie die Halogenalkyle unter der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd Alkohole liefern, so geben die Amidoderivate derselben Amidoalkohole.

So erhielt z. B. Hofmann[3]) aus der aus Methylenjodid und Trimethylamin dargestellten Jodverbindung

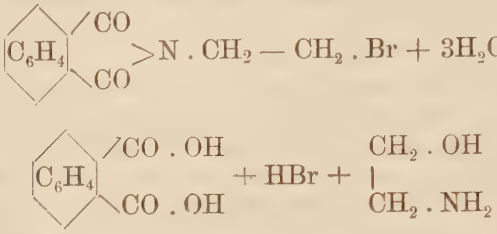
$$CH_2<\begin{matrix}(CH_3)_3NJ\\J\end{matrix}$$ den Amidoalkohol $$CH_2<\begin{matrix}(CH_3)_3N(OH)\\OH\end{matrix}$$

Dass das Halogen auch vermittels Schwefelsäure gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann, zeigte Gabriel[4]) bei der Ausarbeitung seines Phtalimidkaliumverfahrens. Erhitzt man z. B. Bromäthylphtalimid, welches nach der Methode von Gabriel durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Phtalimidkalium erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure auf 200—220°, so erfolgt zugleich Spaltung des Imids und Auswechselung des

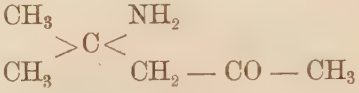
---

1) Ber. d. D. Chem. G. VI, 1024.
2) Ber, d. D. Chem. G. VI, 129.
3) Jahresberichte 1859, 377.
4) Ber. d. D. Chem. G. XXI, 567, 2572, 2690.

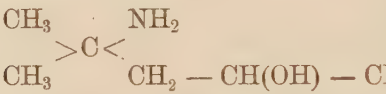
Bromatoms gegen die Hydroxylgruppe, und man erhält Oxäthylamin neben Phtalsäure:



Heintz[1]) dehnte die Ueberführbarkeit der Ketone zu sekundären Alkoholen durch Reduktion auch auf die von ihm sehr eingehend untersuchten Ammoniakderivate der Ketone aus und gelangte so von dem salzsauren Diacetonamin



zu dem entsprechenden Alkohol



den er Amidomethylisobutylcarbinol benannte, und den man auch Dimethyloxybutylamin oder Diacetonalkamin nennen kann.

Der Darstellungsmethode der Alkohole aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermittels konzentrierter Schwefelsäure analog ist die der Amidoalkohole aus den zugehörigen ungesättigten Aminen. So erhielten Liebermann und Paal[2]), als sie den Zusammenhang zwischen Aethylallylamin und Piperidin studierten und auf Aethylallylamin konzentrierte Schwefelsäure längere Zeit bei 130—140° im Oelbade einwirken liessen, das Oxypropyläthylamin:

$$C_3H_5 . NH(C_2H_5) + H_2O = (C_3H_6 . OH)NH(C_2H_5)$$

Ebenso bewirkt, wie Gabriel[3]) gezeigt hat, Salpetersäure durch Wasseranlagerung die Bildung von Oxäthylamin aus Vinylamin:

$$CH_2 : CH . NH_2 + H_2O = CH_2(OH) — CH_2(NH_2).$$

Ein anderes Additionsverfahren, das ebenfalls zur Bildung von Oxybasen führt, wurde von Ladenburg[4]) angegeben und beruht darauf, dass Aldehyde sich mit substituierten tertiären Aminen verbinden können. Ladenburg erhielt nach dieser

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 290.
[2]) Ber. d. D. Chem. G. XVI, [1], 532.
[3]) Ber. d. D. Chem. G. XXI, [2], 2668.
[4]) Ber. d. D. Chem. G. XXII, [2], 2583.

Methode durch Behandlung von Pikolin mit Formaldehyd resp. Acetaldehyd das Oxyäthylpyridin $CH_2(OH) - CH_2 - C_5H_4N$ und das Oxypropylpyridin $CH(OH)(CH_3) - CH_2 - C_5H_4N$.

$$\text{Z. B. } H - C \begin{cases} H \\ O \end{cases} + CH_3 - C_5H_4N - CH_2(OH) - CH_2 - C_5H_4N.$$

Durch Wasserstoff wurden diese beiden Basen dann in Oxäthylpiperidin, $CH_2(OH) - CH_2 - C_5H_9NH$, resp. in Oxypropylpiperidin, $CH(OH)(CH_3) - CH_2 - C_5H_9NH$ umgesetzt, die man auch auffassen kann als Pipecolylalkin und Pipecolylmethylalkin.

Nach dieser Betrachtung der wichtigsten bereits dargestellten Oxybasen sowie ihrer hauptsächlichsten Darstellungsmethoden dürfte es schliesslich angezeigt sein, ihre Eigenschaften und Derivate zu erwähnen.

Was die ersteren anbetrifft, so ähneln die Oxybasen darin natürlich den Alkoholen und den Stickstoffbasen der Alkoholradikale, deren Abkömmlinge sie sind.

Gleich den Aminen reagieren sie daher stark alkalisch, bilden Chlorhydrate, die mit Platinchlorid zu meist gut krystallisierenden Platindoppelverbindungen zusammentreten können, welche dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind; ähnliches gilt für die Chlorgolddoppelsalze.

Andererseits haben die Amidoalkohole von den Alkoholen die Fähigkeit ererbt, mit organischen Säuren und Salzsäure durch Ersetzung ihres Hydroxylwasserstoffes durch Säureradikale esterartige Verbindungen und durch Austausch des extraradikalen Wasserstoffatoms gegen ein Alkoholradikal Aether zu bilden.

Von diesen Estern der Amidoalkohole kommen viele natürlich vor, wie Ladenburg nachgewiesen hat; so kommen z. B. in einigen Solanumarten[1]) drei isomere und ihrer Konstitution nach sehr ähnliche Alkaloide von der Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ vor, nämlich Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, welche beiläufig in der Augenheilkunde als Mydriatica Verwendung finden, da sie, in kleinen Mengen ins Auge gebracht, Pupillenerweiterung bewirken. Diese drei Verbindungen werden beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser in Tropasäure,

$$C_6H_5 - CH < \begin{matrix} CH_2 . OH \\ CO_2H \end{matrix},$$

und eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ gespalten:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3,$$

während die Tropasäure infolge von Wasserabspaltung in Atropasäure,

$$C_6H_5 - C \begin{cases} CH_2 \\ CO_2H \end{cases},$$

[1]) Atropa belladonna [Tollkirsche], Datura Strammonium [Stechapfel] und Hyoscyamus niger [Bilsenkraut].

übergeht. Bei dieser Spaltung entsteht nun aus Atropin und aus Hyoscyamin das Tropin, aus Hyoscin aber das isomere Pseudotropin.

Das Atropin ist demnach der Atropasäureester des Tropins, wie Ladenburg[1]) festgestellt hat, der derartige Säureester des Tropins „Tropeïne“ genannt hat.

Unter den Tropeïnen verdient noch besondere Erwähnung das Homatropin, welches aus Tropin und Mandelsäure, $C_6H_5 — CH(OH) — CO_2H$, entsteht; dieses findet wegen seiner weniger andauernden mydriatischen Wirkung häufig in Form des bromwasserstoffsauren Salzes an Stelle des Atropins Anwendung; dieses Phenylglycolyltropeïn hat die Formel: $C_8H_{14}N(O . CO — C_8H_7O)$. Diesen Alkaloiden sehr ähnlich ist das Belladonin[2]), $C_{17}H_{23}NO_3$, welches neben Atropin vorkommt und in Tropasäure und Oxytropin, $C_8H_{15}NO_2$, gespalten werden kann.

Alle diese bisher genannten und noch andere Tropeïne sind von Ladenburg[3]) synthetisch dargestellt worden, indem er das Tropin in salzsaurer Lösung mit der entsprechenden Säure behandelte.

Den Benzoësäureester des Oxäthylamins, nämlich das β-Amidoäthylbenzoat,

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . CO — C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH_2 \end{array},$$

erhielten Gabriel und Heymann[4]), als sie Bromäthylbenzamid längere Zeit mit Wasser gekocht hatten; das hierbei zunächst entstehende bromwasserstoffsaure Salz des α-Phenyloxazolins,

$$\begin{array}{l} CH_2 . O \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2 . N \quad\quad // \end{array} C . C_6H_5, HBr,$$

verwandelte sich nämlich unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in das Bromhydrat der oben genannten Base.

Von den Aethern der Amidoalkohole sind bisher nur solche näher bekannt geworden, welche durch Austausch des typischen Wasserstoffatoms der Amidoalkohole gegen einen aromatischen Rest entstanden sind

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 217; 128, 281; 133, 87. Ber. d. D. Chem. G. XIII, 106; XIV, 227.
[2]) Ber. d. D. Chem. G. XVII, 152, 383.
[3]) Ber. d. D. Chem. G. XII, 942; XIII, 106.
[4]) Ber. d. D. Chem. G. XXIII, 2493.

So wurde von Schmidt[1]) das Phenoxäthylamin,

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, O \,.\, C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \,.\, NH_2 \end{array}$$

dargestellt, indem er Aethylenbromid zunächst mit Natriumphenolat behandelte und dann auf das Bromatom des so entstandenen Bromäthylphenyläthers,

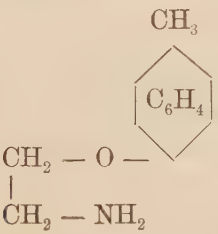
$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, O \,.\, C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \,.\, Br \end{array}$$

unter Benutzung des Gabriel'schen Verfahrens zur Darstellung primärer Amine gegen die Amidogruppe austauschte.

Weddige[2]) hatte dagegen bei der Behandlung dieses Bromäthylphenyläthers mit Ammoniak das Diphenoxäthylamin, $(C_6H_5 \,.\, O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2)_2NH$, erhalten.

Da Schmidt das Phenoxäthylamin nur wenig charakterisiert hatte, so nahm Schreiber[3]) die Darstellung und Untersuchung desselben von neuem auf und erhielt es als eine stark alkalisch riechende, an der Luft begierig Kohlensäure anziehende Base, die bei 228—229° C. und dem Barometerstand 755 mm als wasserhelle Flüssigkeit unzersetzt destillierte.

In gleicher Weise dehnte Schreiber seine Untersuchung auch auf das Benzoyl- und Acetylderivat des Phenoxäthylamins sowie im Anschluss hieran auch auf das p-Kresoxäthylamin aus, welches er als eine Base von der Zusammensetzung



erhielt, die mit ähnlichen Eigenschaften wie das Phenoxäthylamin ausgestattet war und bei 242—243°C. und dem Barometerstande 779 mm unzersetzt als wasserhelle Flüssigkeit überging. Diese Base ergab gut krystallisierende Salze, so z. B. ein Gold- und ein Platindoppelsalz etc. und liess sich leicht in Kresoxäthylbenzamid, Kresoxäthylacetamid und Kresoxäthylharnstoff überführen.

---

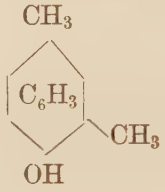
1) Ber. d. D. Chem. G. XXII, [2], 3256.
2) Journ. für pract. Chem. [2], 24, 242.
3) Ber. d. D. Chem. G. XXIV, 189.

Der zur Gewinnung dieser Base dargestellte Bromäthylkresoläther,

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, O \,.\, C_6H_4(CH_3) \\ | \\ CH_2 \,.\, Br \ , \end{array}$$

erwies sich gleichfalls als sehr reaktionsfähig und ergab die mannigfaltigsten Verbindungen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen von Schmidt und Schreiber habe ich es nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel versucht, die Reihe dieser Aether der Amidoalkohole fortzusetzen und einige Oxäthylbasen darzustellen, die an Stelle des Wasserstoffatomes ihrer Hydroxylgruppe den Rest des a-m-Xylenols,



enthalten.

Experimenteller Teil.

I.

Das Xylenoxäthylamin, seine Darstellung, Derivate und Salze.

a.

Darstellung des Bromäthylxylenoläthers.

Im Gegensatz zu Fuchs[1]), der im Aethylenbromid die beiden Bromatome gleichzeitig durch Reste [O . C_6 H_4 . CH_3] des Parakresols ersetzt hatte, versuchte ich, dem Beispiele Schreibers[2]) folgend, nur für das eine Bromatom einen Phenolrest, und zwar denjenigen des a-m-Xylenols, einzuführen.

Zu diesem Zwecke löste ich 18,8 g Na. in etwa 330 ccm. absoluten Alkohols am Rückflusskühler auf, fügte zu der erkalteten Lösung 100 g des a-m-Xylenols und etwa 500 g Aethylenbromid (ungefähr der dreifachen theoretischen Menge entsprechend) hinzu und erhitzte dies Gemisch im geräumigen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis es neutral reagirte, was in etwa 4 Stunden der Fall war; es schied sich hierbei Bromnatrium in reichlicher Menge ab.

Ich konnte nun feststellen, dass sich bei dem zur Verwendung gekommenen grossen Ueberschuss von Aethylenbromid kein

Aethylendixylenoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . C_6H_3(CH_3)_2$,

gebildet hatte und durfte es daher unterlassen das Öl, welches nach dem Abdestillieren des Alkohols und der Hauptmenge des überschüssigen Aethylenbromids erhalten war, noch durch Destillation mittels Wasserdampf zu reinigen, eine Operation, welche bei der Schwerflüchtigkeit des erhaltenen Körpers sehr zeitraubend gewesen sein würde.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. G. II, 624.
[2]) Ber. d. D. Chem. G. XXIV, 189

Dieses Öl, das aus unangegriffenem Xylenol, Aethylenbromid und dem gewünschten

Bromäthylxylenoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . Br$,

besteht, wurde nun vom Xylenol durch Ausschütteln mittels zehnprozentiger Natronlauge und vom Aethylenbromid durch fraktionierte Destillation befreit.

Der so erhaltene Bromäthylxylenoläther geht bei 263—265° und einem Barometerstand von 770 mm als eine wasserhelle, schwach braun gefärbte ölige Flüssigkeit über.

Auf diese Weise erhielt ich aus 100 g Xylenol etwa 45 g des Bromäthylxylenoläthers, also 24 Prozent der Theorie, während aus der zum Ausschütteln verwendeten Natronlauge durch Übersättigung mit Salzsäure, Abscheidung und Fraktionierung des hierbei ausfallenden Öles noch etwa 25 Prozent des angewendeten Xylenols zurückgewonnen wurden.

Der bei der Bildung des Bromäthylxylenoläthers vor sich gehende chemische Prozess wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . OH + C_2H_4Br_2 + C_2H_5 . ONa$$
$$= (CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . Br + C_2H_5 . OH + NaBr.$$

Die Analyse des zweimal fraktionierten und bei 265° und dem Barometerstand 770 mm übergehenden Bromäthylxylenoläthers ergab die folgenden Zahlen:

I.

0,2134 g Substanz ergaben 0,4078 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.

II.

0,2730 g Substanz ergaben 0,2228 g AgBr.

Ber. f. $C_{10}H_{13}BrO$:		Gefunden: I	II
C	= 52,40	52,12	— %
H	= 5,68	5,76	— %
Br	= 34,93	—	34,73 %
O	= 6,99	—	— %
	100,00		

b.

Phtalimidkalium und Bromäthylxylenoläther.

Um im Bromäthylxylenoläther das Bromatom durch die Amido-Gruppe zu ersetzen, bediente ich mich der bekannten Gabriel'schen Methode zur Darstellung primärer Amine.

Zur Ausführung dieses Versuches mischte ich entsprechende Gewichtsmengen Phtalimidkalium und Bromäthyl-

xylenoläther sorgfältig mit einander und erhitzte dies Gemisch etwa eine Stunde lang im Ölbade auf 230—240°. Das Reaktionsgemisch erstarrte in der Kälte zu einer festen braunen Masse, die zur Entfernung des Bromkaliums mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde, was am besten in einer Porzellanschale und unter beständigem Umrühren geschieht. Nach dem Auskochen liess ich den Inhalt der Schale vollständig erkalten und wusch den nach dem Abgiessen des Wassers hinterbliebenen Rückstand mit kalter zehnprozentiger Natronlauge aus, wobei die in der Kälte auskrystallisierten Verunreinigungen in Lösung gehen; schliesslich wusch ich den Rückstand nach dem Abgiessen der Natronlauge mehrmals mit kaltem Wasser aus.

Die hierbei schliesslich als Rückstand verbliebene Masse wurde nun getrocknet und dann zur weiteren Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene

Xylenoxäthylphtalimid,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . N(CO)_2 . C_6H_4$,

bildet weissgelbe lange Nadeln, die bei 113—114° schmelzen und nur in Wasser unlösslich sind, während sie sich in den anderen zur Verwendung gekommenen Lösungsmitteln[1]) mehr oder minder leicht lösen.

Den bei der Bildung dieser Phtalimid-Verbindung vor sich gehenden chemischen Prozess veranschaulicht folgende Gleichung:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . Br + C_6H_4(CO)_2NK$$
$$= C_6H_3(CH_3)_2 . O . CH_2 — CH_2 . N(CO)_2C_6H_4 + KBr.$$

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

I.

0,2816 g Substanz lieferten 0,7532 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.

II.

0,1807 g Substanz lieferten bei 19° C. und dem Barometerstand 762 mm 8 ccm N.

Ber. f. $C_{18}H_{17}NO_3$		Gefunden:	I	II
C	= 73,22		72,95	— %
H	= 5,76		5,87	— %
N	= 4,74		—	5,10 %
O	= 16,28		—	— %
	100,00			

[1]) Bei diesen und den folgenden Lösungsversuchen gelangten folgende Krystallisationsmittel zur Verwendung: Alkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Ligroin, Methylalkohol, Petroläther, Toluol, Wasser und Xylol.

c.
Salzsäure und Xylenoxäthylphtalimid.

In der Hoffnung, auf diese Weise das salzsaure Salz des Xylenoxäthylamins zu erhalten, schloss ich die Phtalimidverbindung mit einem Gemisch von 10 ccm. Eisessig und 10 ccm. konzentrierter Salzsäure in ein Einschlussrohr ein und erhitzte diese Mischung etwa 3 Stunden lang auf 160° C.

Meine Hoffnung hatte sich jedoch nicht erfüllt, denn die von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit zeigte starken Xylenol-Geruch und gab, als man sie mit Alkali übersättigte, den eigentümlichen widerlichen Geruch des Brom- resp Chloräthylamins; demnach hatte sich das wohl in erster Linie gebildete Xylenoxäthylamin durch die Salzsäure nach folgender Gleichung zerlegt:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH_2 + HCl$$
$$= Cl . C_2H_4 . NH_2 + (CH_3)_2C_6H_3 . OH.$$

d.
Natronlauge und Xylenoxäthylphtalimid.

Da sich die Alkyl-Phtalaminsäuren leichter als die Alkyl-Phtalimide durch Säuren zerlegen lassen, führte ich das Xylenoxäthylphtalimid in die zugehörige Säure über. Zu diesem Zwecke wurde die Phtalyl-Verbindung mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt, diese Lösung dann mit kaltem Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure übersättigt; hierbei trat zunächst eine milchige Trübung und dann beim Reiben der Gefässwand mittels Glasstabes eine Fällung weisser Flocken ein, welche aus

Xylenoxäthylphtalaminsäure,

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO . C_6H_4 — CO_2H .$$

bestehen.

Aus Benzol wurde diese Säure in weissen, büschelförmig gruppierten Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 130–131° zeigten und in Wasser, Petroläther und Ligroin unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln dagegen löslich waren.

Der chemische Prozess, nach welchem die Xylenoxäthylphtalaminsäure sich hier gebildet hat, wird durch die folgenden beiden Gleichungen ausgedrückt:

$$I\ (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . N(CO)_2C_6H_4 + NaOH$$
$$= (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH . CO — C_6H_4 — CO_2Na$$

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH . CO — C_6H_4 — CO_2Na + HCl = NaCl + (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH . CO — C_6H_4 — CO_2H.$$

Die Analyse ergab:

I.

0,2096 g Substanz lieferten 0,5290 g CO_2 und 0,1182 g H_2O.

II.

0,2192 g Substanz lieferten bei 17° C. und 771 mm Barometerstand 8,8 ccm. N.

Ber. f. $C_{18}H_{19}NO_4$	Gefunden:	I	II
C = 69,01		68,83	— %
H = 6,07		6,26	— %
N = 4,47			4,72 %
O = 20,45		—	— %
100,00			

e.

Salzsäure und Xylenoxäthylphtalaminsäure.

Um die Xylenoxäthylphtalaminsäure zu spalten, erhitzte ich sie mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler etwa 2 Stunden lang auf dem Sandbade, bis nichts mehr in Lösung ging. Nach dem Erkalten filtrierte ich den ungelösten Anteil ab, wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus und verdampfte dann das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Den hierbei erhaltenen Rückstand, bestehend aus Phtalsäure und dem gewünschten salzsauren Salz des Xylenoxäthylamins, laugte ich dann mit möglichst wenig kalten Wassers aus, filtrierte die hierbei ungelöst gebliebene Phtalsäure ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade abermals zur Trockne, wobei das Chlorhydrat des Xylenoxäthylamins,

$$(CH_3)_2C_6H_2 . O . CH_2 — CH_2 . NH_2,HCl,$$

als gelbliche feste Masse zurückblieb.

Der chemische Prozess, nach welchem sich dies Chlorhydrat hier bildete, wird durch folgende Gleichung gekennzeichnet:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH . CO — C_6H_4 . CO_2H + H_2O + HCl = (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH_2, HCl + C_6H_4(CO . OH)_2.$$

Es gelang mir leider nicht, dies Xylenoxäthylaminchlorhydrat analysenrein darzustellen, dagegen konnte ich es zur Bereitung anderer Salze und Derivate des Xylenoxäthylamins in Anwendung bringen.

Aus dem anfangs erwähnten „ungelösten Anteil“, der aus Phtalsäure und zurückgebildetem Xylenoxäthylphtalimid be-

steht, konnte ich die erstere durch Auslaugen mittels verdünnten Ammoniaks entfernen und so die Phtalimidverbindung zur erneuten Umsetzung in Xylenoxäthylphtalaminsäure zurückgewinnen.

f.

Salze des Xylenoxäthylamins.

I. Pikrat.

Durch Vermischen heisser Lösungen von 0,5 g Xylenoxäthylaminchlorhydrat in 20 ccm. H_2O und 50 ccm. einprozentiger Pikrinsäure schied sich beim Erkalten das

Pikrat des Xylenoxäthylamins,

$(CH_3)_2\,C_6H_3\,.\,O\,.\,CH_2 - CH_2\,.\,NH_2\,,\,C_6H_3N_3O_7$,

als gelber Niederschlag aus.

Derselbe liess sich aus heissem Wasser umkrystallisieren und fiel dabei in Form von fiederartig angeordneten krystallähnlichen Gebilden aus, die den Schmelzpunkt 182°—183° zeigten und in Ligroin, Petroläther, Chloroform, Benzol, Xylol und Toluol unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln dagegen löslich waren.

Die Analyse dieses Pikrates ergab die folgenden Zahlen:

0,1990 g Substanz lieferten bei 19° C. und 751 mm. Barometerstand 25 ccm. N.

Ber. f. $C_{16}H_{18}N_4O_8$:	Gefunden:
C = 48,73	— %
H = 4,57	— %
N = 14,21	14,26 %
O = 32,49	— %
100,00	

II. Chloroplatinat.

Das Chloroplatinat des Xylenoxäthylamins,

$[(CH_3)_2C_6H_3\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2,\,HCl]_2PtCl_4$

ist von hellgelber Farbe und schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Seine Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0,2552 g Substanz lieferten 0,0668 g Pt.

Ber. f. $C_{20}H_{32}N_2O_2Cl_6Pt$:	Gefunden:
C = 32,48	— %
H = 4,33	— %
N = 3,79	— %
O = 4,33	— %
Cl = 28,82	— %
Pt = 26,25	26,17 %
100,00	

g.

Freies Xylenoxäthylamin.

Durch Einwirkung von festem Natriumhydroxyd auf eine konzentrierte wässerige Auflösung des Xylenoxäthylaminchlorhydrats erhielt ich das

freie Xylenoxäthylamin,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH_2$,

als ein braun gefärbtes, stark alkalisch riechendes Oel, das sich durch Ausschütteln mittels Aether von der wässerigen Lösung trennen liess. Das Xylenoxäthylamin destilliert bei 249°—250° und 763 mm. Barometerstand als wasserhelle, stark alkalisch riechende ölige Flüssigkeit über, die an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure aufnimmt und dann zu einem festen krystallinischen Brei erstarrt.

Die Analyse des Xylenoxäthylamins ergab:
0,2446 g Substanz lieferten 0,6488 g CO_2 und 0,2021 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{15}NO$:	Gefunden:
C = 72,73	72,34 %
H = 9,09	9,17 %
N = 8,48	— %
O = 9,70	— %
100,00	

h.

Benzoylchlorid und Xylenoxäthylamin.

Um die Benzoylverbindung des Xylenoxäthylamins darzustellen, löste ich eine abgewogene Menge vom Chlorhydrat dieser Base in wenig Wasser auf, setzte die berechnete Menge Benzoylchlorid (ein Molekül) hinzn und fügte unter kräftigem Umschütteln tropfenweise die berechnete Menge Natronhydrat (zwei Moleküle) hinzu.

Es schied sich hierbei ein weisser Körper aus, den ich aus Eisessig umkrystallisierte und so in feinen Nädelchen erhielt, die den Schmelzpunkt 117°—118° zeigten und aus

Xylenoxäthylbenzamid,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO — C_6H_5$,

bestehen.

Die Bildung dieses Körpers ging nach folgender Reaktionsgleichung vor sich:

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 - CH_2 . NH_2, HCl + C_6H_5 - COCl + 2\,NaOH = (CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO - C_6H_5 + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$

Die Analyse dieser Benzoylverbindung ergab die folgenden Zahlen:
0,2200 g Substanz lieferten 0,6102 g CO_2 und 0,1434 g H_2O.

Ber. f. $C_{17}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
C = 75,84	75,64 %
H = 7,06	7,24 %
O = 11,89	— %
N = 5,21	— %
100,00	

i.

Essigsäureanhydrid und Xylenoxäthylamin.

Eine gewogene Menge Xylenoxäthylaminchlorhydrat wurde mit der berechneten Menge (ein Molekül) Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Beim Durchschütteln des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich ein braun gefärbtes Oel ab, welches im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde und erst nach längerem Stehen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure erstarrte. Dieses

Xylenoxäthylacetamid,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO - CH_3$,

krystallisiert aus Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, erst nach mehrtägigem Stehen in schönen langen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 70°—71° zeigen und in Essigester leicht löslich sind. Den Reaktionsverlauf bei der Bildung dieses Körpers zeigt die folgende Gleichung an:

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 - CH_2 . NH_2, HCl + CH_3 - CO . ONa + (CH_3 . CO)_2O = NaCl + 2\,CH_3 - CO_2H + (CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO - CH_3.$

Die Analyse dieser Substanz ergab die folgenden Zahlen:
0,1805 g Substanz lieferten 0,4597 g CO_2 und 0,1365 g H_2O

Ber. f. $C_{12}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
C = 69,57	69,45 %
H = 8,21	8,42 %
N = 6,76	— %
O = 15,46	— %
100,00	

k.

Kaliumcyanat und Xylenoxäthylamin.

Eine abgewogene Menge des Xylenoxäthylaminchlorhydrats wurde in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge (ein Molekül) Kaliumcyanat hinzugefügt und dies Gemisch in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der hierbei hinterbliebene feste Rückstand gab an siedenden absoluten Alkohol den darin befindlichen

Xylenoxäthylharnstoff,

$$(CH_3)_2C_6H_3 \,.\, O \,.\, CH_2 - CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH_2 \,,$$

in Lösung ab, aus welcher beim Eindampfen Blättchen vom Schmelzpunkte 132°—133° krystallisierten. Dieser Xylenoxäthylharnstoff ist unlöslich in Ligroin, Petroläther und absolutem Aether, dagegen löslich in den anderen bereits genannten Lösungsmitteln.

Seine Bildungsweise stellt die folgende Gleichung dar:

$$(CH_3)_2C_6H_3 \,.\, O \,.\, CH_2 - CH_2 \,.\, NH_2,\ HCl + CO \,.\, NK =$$
$$(CH_3)_2C_6H_3 \,.\, O \,.\, CH_2 - CH_2 \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH_2 + KCl.$$

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:
0,1690 g Substanz lieferten bei 15° C. und 750 mm Barometerstand 20 ccm N.

Ber. f. $C_{11}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 63,46	— %
H = 7,96	— %
N = 13,46	13,67 %
O = 15,39	— %
100,00	

II.

Salpetersäure und Bromäthylxylenoläther resp. Xylenoxäthylphtalimid

Bei dem Versuch, den Bromäthylxylenoläther zu nitrieren, erhielt ich ein rotbraunes Oel, das aber nicht im festen Zustande erhalten werden konnte und nach dem Trocknen eine Schmiere bildete; ich musste daher die Untersuchung dieses Reaktionsproduktes gänzlich aufgeben. Bessere Resultate erzielte ich bei der Nitrierung des Xylenoxäthylphtalimids, die im folgenden beschrieben ist.

Die Phtalimidverbindung trug ich in kleinen Portionen in mit Eis gekühlte rauchende Salpetersäure ein. Als nun die

dunkelgefärbte Lösung in dünnem Strahle unter Umrühren in Eiswasser gegossen wurde, schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen auf Porzellan getrocknet und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Diese neue Substanz, welche in feinen Nädelchen krystallisierte, erwies sich als

Dinitroxylenoxäthylphtalimid,

$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 . O . CH_2 — CH_2 . N(CO)_2C_6H_4$,

und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 141°.

Den chemischen Vorgang, welcher bei der Bildung dieses Körpers stattfand, veranschaulicht die folgende Reaktionsgleichung:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . N(CO)_2C_6H_4 + 2HNO_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 . O . CH_2 — CH . N(CO)_2C_6H_4 + 2H_2O.$$

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:

0,1864 g Substanz lieferten 0,3820 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

Ber. f. $C_{18}H_{15}N_3O_7$:	Gefunden:
C = 56,10	55,89 %
H = 3,90	3,95 %
N = 10,91	— %
O = 29,09	— %
100,00	

III.

Anilin und Bromäthylxylenoläther.

Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Anilin und Bromäthylxylenoläther wurde 2 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt, worauf das überschüssige Anilin mittels Wasserdampf abgeblasen wurde; hierbei blieb ein helles Öl zurück, das im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt wurde. Dasselbe erwies sich als

Xylenoxäthylanilin,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . NH . C_6H_5$.

Es wurde, da es nicht in fester Form erhalten werden konnte, in Gestalt seines Chlorhydrats analysiert, welches sich durch sehr geringe Löslichkeit in verdünnter Salzsäure auszeichnet und aus heissem absoluten Alkohol in farblosen Blättchen ausfällt, die nach öfterem Umkrystallisieren den

Schmelzpunkt 183—184° zeigen. Dieses salzsaure Xylenoxäthylanilin ist löslich in Amylalkohol, Eisessig, Methylalkohol, verdünntem und absolutem Alkohol, unlöslich dagegen in den anderen zur Verwendung gekommenen Lösungsmitteln; mit kochendem Wasser zersetzt es sich.

Seine Bildungsweise entsprach der folgenden Gleichung:

$$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 — CH_2 \cdot Br + C_6H_5 \cdot NH_2$$
$$= (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 — CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HBr.$$

Die Analyse dieser Substanz ergab die folgenden Zahlen:

I.

0,2304 g Substanz lieferten 0,5834 g CO_2 und 0,1510 g H_2O.

II.

0,1534 g Substanz ergaben bei 17° C. und 740 mm Barometerstand 7,2 ccm. N.

Ber. f. $C_{16}H_{20}NOCl$		Gefunden:	I	II
C	= 69,19		69,06	— %
H	= 7,21		7,28	— %
N	= 5,04		—	5,30 %
O	= 5,77		—	— %
Cl	= 12,79		—	— %
	100,00			

IV.

Ammoniak und Bromäthylxylenoläther.

In der Erwartung, nach Massgabe der von Schreiber gemachten Beobachtungen, zu einem secundären Amin zu gelangen, schloss ich den Bromäthylxylenoläther mit alkoholischen Ammoniak in ein Schiessrohr ein und erhitzte die entstandene Lösung zwei Stunden hindurch auf 100° C. Nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks erhielt ich einen weissen Krystallbrei, der im wesentlichen aus Brom-ammonium und

Bromwasserstoffsauren Xylenoxäthylamin

bestand; letzteres konnte durch Ausziehen mit wenig siedenden absoluten Alkohol isoliert und durch Überführung in das bereits dargestellte, bei 182—183° schmelzende Pikrat identificiert werden Die entsprechende secundäre Base konnte ich nicht nachweisen.

V.

Alkoholisches Kali und Bromäthylxylenoläther.

Den Bromäthylxylenoläther erhitzte ich mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge im Wasserbade etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler, wobei sich reichliche Mengen von Bromkalium abschieden. Behandelte ich nun den nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltenen Rückstand mit kaltem Wasser, so blieb ein braunes Öl ungelöst, welches sich mit Äther im Scheidetrichter ausschütteln und abscheiden liess. Das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Öl unterwarf ich der fraktionierten Destillation, wobei zwischen 250 und 253° C und bei 764 mm Barometerstand ein Körper als wasserhelle Flüssigkeit überging, der sich durch die Analyse als

Xylyläthylglycoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . C_2H_5$

erwies. Demnach hatte das alkoholische Kali auf den Bromäthylxylenoläther im Sinne folgender Gleichung eingewirkt:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . Br + C_2H_5 . OK$$
$$= (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 - CH_2 . O . C_2H_5 + KBr.$$

Aus der Analyse dieses Körpers ergaben sich die folgenden Zahlen:
0,2975 g Substanz lieferten 0,8072 g CO_2 und 0,2472 g H_2O.

Ber. f. $C_{12}H_{18}O_2$	Gefunden:
C = 74,23	73,96 %
H = 9,28	9,60 %
O = 16,49	— %
100,00	

VI.

Natriummethylat und Bromäthylxylenoläther

Den Bromäthylxylenoläther erhitzte ich ferner mit einer äquivalenten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler.

Nach dem Verdunsten das Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei das entstandene Bromnatrium in Lösung ging, während sich ein helles Öl abschied, das mittels Äther dem Wasser entzogen und im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Dasselbe

destilliert unzersetzt bei 245—247° und 760 mm Barometerstand als wasserhelle Flüssigkeit über, die den

Xylylmethylglycoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . CH_3$,

darstellt.

Derselbe bildete sich nach folgender Gleichung:

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . Br + CH_3 . ONa$
$= NaBr + (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . CH_3$.

Seine Analyse hatte die folgenden Zahlenergebnisse:
0,2020 g Substanz lieferten 0,5402 g CO_2 und 0,1639 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{16}O_2$	Gefunden:
C = 73,33	72,93 %
H = 8,89	9,01 %
O = 17,78	— %
100,00	

VII.

Natriumphenolat und Bromäthylxylenoläther.

3 g Bromäthylxylenoläther erhitzte ich mit einem Gemisch, bestehend aus 3 g Phenol und einer Auflösung von 0,7 g Natrium in absolutem Alkohol, etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nachdem ich hierauf den Alkohol verdunstet und den festen Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen hatte, verblieb ein Rückstand, welcher beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in flachen Prismen anschoss, die den Schmelzpunkt 76—77° zeigten und den

Xylylphenylglycoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . C_6H_5$,

darstellen; unlöslich waren sie nur in Wasser, löslich dagegen in den anderen Lösungsmitteln.

Die Bildungsweise des Xylylphenylglycoläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . Br + C_6H_5 . ONa$
$= NaBr + (CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 — CH_2 . O . C_6H_5$.

Die Analyse dieses Körpers hatte das folgende Ergebnis:
0,2457 g Substanz lieferten 0,7146 g CO_2 und 0,1656 g H_2O.

Ber. f. $C_{16}H_{18}O_2$	Gefunden:
C = 79,34	79,31 %
H = 7,43	7,45 %
O = 13,23	— %
100,00	

VIII.

Cyankalium und Bromäthylxylenoläther.

Nachdem ich den Bromäthylxylenoläther in Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelöst hatte, liess ich durch den Kühler eine gesättigte wässerige Auflösung von Cyankalium, und zwar drei Moleküle auf ein Molekül des Bromäthylxylenoläthers, hinzufliessen und das Gemisch dann zwei Stunden lang kochen. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der hierbei erhaltene Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Cyankaliums und des nebenbei gebildeten Bromkaliums mit kaltem Wasser ausgelaugt und das Ungelöste nach dem Trocknen auf Porzellan aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich weisse lange Nadeln ausschieden, die bei 110° schmelzen und der Analyse zufolge

Aethylendixylenoläther,

$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 - CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$,

darstellen.

Dieser Körper ist in den sämtlichen bereits genannten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich.

Die hier beobachtete eigentümliche Wirkungsweise des Cyankaliums lässt sich, wie bereits Schreiber bei der ähnlich verlaufenden Reaktion zwischen Cyankalium und Bromäthylkresoläther bemerkt hat, erklären unter der Annahme, dass das Cyankalium hier wie ein Alkali verseifend gewirkt hat unter Bildung von Glycolbromhydrin oder Glycol und Xylenolkalium, welches letztere sich alsdann mit einem noch unangegriffenen Molekül Bromäthylxylenoläther weiter umsetzt.

Die Analyse dieses Körpers ergab die folgenden Zahlen:
0,1860 g Substanz lieferten 0,5450 g CO_2 und 0,1372 g H_2O.

Ber. f. $C_{18}H_{22}O_2$	Gefunden:
C = 80,00	79,91 %
H = 8,14	8,19 %
O = 11,86	— %
100,00	

IX.

Dimethylanilin und Bromäthylxylenoläther.

Ein Gemenge gleicher Gewichtsteile des Bromäthylxylenoläthers und Dimethylanilins setzte ich acht Stunden hindurch der Temperatur des Wasserbades aus, wobei sich die anfangs gelbliche Flüssigkeit blau färbte. Um nun den angewandten Überschuss von Dimethylanilin wieder zu entfernen, leitete ich durch das erhaltene Reaktionsprodukt einen kräftigen Dampfstrom; nach völliger Entfernung der Base und dem Erkalten des Kolbeninhalts blieb an den Wänden des Gefässes ein blauer, in Wasser unlöslicher Sirup zurück, der sich in Alkohol leicht löste, aber nicht in feste, analysenreine Form oder in eine krystallisierte Verbindung übergeführt werden konnte.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Abhandlung wurde im Winter-Semester 1894/95 im Laboratorium des I. chemischen Instituts der Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet Herrn Prof. Dr. S. Gabriel sowohl für die Anregung zur vorliegenden Arbeit als auch für seine wertvollen Ratschläge und liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für das liebenswürdige Interesse, mit welchem er meine Untersuchungen verfolgte, zu vielem Dank verpflichtet.